

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-288201

(43) 公開日 平成9年(1997)11月4日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B	1/11		G 0 2 B	1/10 A
B 3 2 B	5/16		B 3 2 B	5/16
G 0 2 F	1/1335		G 0 2 F	1/1335

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 10 頁)

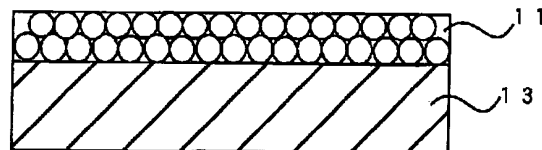
(21) 出願番号	特願平8-344688	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成8年(1996)12月9日	(72) 発明者	中村 和浩 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-318825	(72) 発明者	安田 知一 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)12月7日	(74) 代理人	弁理士 柳川 泰男
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平8-34661		
(32) 優先日	平8(1996)2月22日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 反射防止膜及びそれを用いた画像表示装置

(57) 【要約】

【課題】 容易に作成することができ、且つ高い反射防止効果を示す反射防止膜及びこの反射防止膜を備えた画像表示装置を提供すること。

【解決手段】 平均粒径が5～200nmの範囲の含フッ素重合体の微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより微粒子間にマイクロボイドを形成してなる低屈折率層を含むことを特徴とする反射防止膜；及びこの反射防止膜を有することを特徴とする画像表示装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径が5～200nmの範囲の含フッ素重合体の微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより微粒子間にマイクロボイドを形成してなる低屈折率層を含むことを特徴とする反射防止膜。

【請求項2】 前記含フッ素重合体が結晶性の重合体である請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項3】 前記含フッ素重合体が0.30重量分率以上のフッ素原子を含む請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項4】 前記低屈折率層のマイクロボイドの体積分率が、0.05～0.50の範囲にある請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項5】 前記低屈折率層が、さらにバインダを含む請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項6】 前記含フッ素重合体の微粒子がコアシェル構造を有する請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項7】 前記含フッ素重合体微粒子がシランカップリング剤で処理されている請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項8】 前記含フッ素重合体がパーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソールあるいはテトラフルオロエチレンの単独重合体、あるいはそれらの共重合体を含む請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項9】 前記反射防止膜のヘイズ値が3～30%の範囲にある請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項10】 請求項1に記載の反射防止膜を有することを特徴とする画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示装置(LCD)等の画像表示装置の画像表示表面の反射率の低下に有効な反射防止膜及び反射防止膜を有する画像表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、可視光のような広い波長領域を有する光に対する反射防止膜としては、金属酸化物等の金属化合物の透明薄膜を積層させた多層膜が用いられてきた。反射防止膜として、多層膜の代わりに低屈折率の単層膜を用いた場合、単色光に対しては有効であるものの、ある程度広い波長領域を有する光に対して単層膜は有効な反射防止効果を示さない。前記の多層膜では、積層数が多いほど波長領域の広い光に対しても有効な反射防止膜となる。そのため、従来の反射防止膜には、物理又は化学蒸着法等の手段によって金属酸化物等を3層以上積層したものが用いられてきた。しかしながら、多層構造の反射防止膜を形成するためには、予め最適に設計された各層の屈折率と膜厚との関係に従い、その膜厚を高精度に制御した物理蒸着をその層の数だけ行う必要があり、煩雑で非常に高コストなものである。また、表面の耐傷性あるいは指紋付着性等の対汚染性の改善のため

には例えば新たに含フッ素樹脂からなる層を設ける必要がある。

【0003】上述のような多層膜による方法の他に、空気との界面から膜厚方向に屈折率が徐々に変化するような膜によって反射防止効果を得る方法が、知られている。例えば、特開平2-245702号公報には、ガラス基板とMgF₂の中間の屈折率を持つSiO₂超微粒子と、MgF₂超微粒子とを混合してガラス基板に塗布し、ガラス基板面から塗布膜面に向かって徐々にSiO₂の混合比を減少させてMgF₂の混合比を増加させることにより、塗布層内の屈折率の変化を大きくさせると共に、塗布層と空気、及び塗布層とガラス基板の界面における屈折率変化を緩やかにすることによって、反射防止効果が得られることが記載されている。このように形成された反射防止膜は、その底面とガラス表面との屈折率の変化が小さいので、高い反射防止効果を示す。

【0004】また、特開平5-13021号公報には、エチルシリケート中に分散したMgF₂、SiO₂を有する超微粒子を用いた二層からなる反射防止膜が開示されている。例えば、第一層は、MgF₂/SiO₂が7/3の層で、第二層は、MgF₂/SiO₂が1/1の層で、第一層の屈折率が1.42そして第二層の屈折率が1.44である。従って、屈折率変化は大きいとは言えず、充分な反射防止効果は得られない。

【0005】また、特開平7-92305号公報には、コア部とその周囲のシェル部からなる屈折率1.428の超微粒子からなり、空気と微粒子とから形成された表面が凹凸の上層部(低屈折率)と、微粒子のみから形成された下層部とからなる反射防止膜が開示されている。そして、上記超微粒子のコア部が、メタクリル酸メチル、メタクリル酸、トリフルオロエチルアクリレート、N-イソプロピルキシメチルアクリルアミドから形成され、シェル部がスチレン、アクリル酸、アクリル酸ブチルから形成されている。

【0006】更に、特開平7-168006号公報には、空気と微粒子(例、MgF₂)とから形成された表面が凹凸の上層部(低屈折率)、微粒子のみの中層部(中屈折率)、及び微粒子とバインダーから形成された下層部とからなる反射防止膜が開示されている。

【0007】しかしながら、前記の特開平2-245702号公報、特開平5-13021号公報、特開平7-92305号公報及び特開平7-168006号公報に記載の反射防止膜は、空気に対する屈折率が膜厚方向に徐々に変化する原理を利用したものである。これらの反射防止膜は、その作成に、煩雑な操作と、熟練した技術が必要であり、また得られる膜も満足な反射防止効果が得られていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、容易に作成することができ、且つ高い反射防止効果を示す反射防止

膜を提供することを目的とする。また本発明は、容易に作成することができ、且つ高い反射防止効果を示す反射防止膜を備えた画像表示装置を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、平均粒径が5～200nmの範囲の含フッ素重合体（即ち、弗素樹脂）の微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより微粒子間にマイクロボイドを形成してなる低屈折率層を含むことを特徴とする反射防止膜にある。上記本発明の反射防止膜の好ましい態様は下記のとおりである。

1) 前記含フッ素重合体が結晶性の重合体である。
2) 前記含フッ素重合体が0.30重量分率以上（好ましくは0.30～0.75の範囲）のフッ素原子を含む。

3) 前記低屈折率層のマイクロボイドの体積分率が、0.05～0.50の範囲（好ましくは0.10～0.50の範囲）にある。

4) 前記低屈折率層が、さらにバインダを含む。

5) 前記含フッ素重合体の微粒子がコア-シェル構造を有する。

6) 前記含フッ素重合体微粒子がシランカップリング剤で処理されている。

7) 前記含フッ素重合体がパーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソールあるいはテトラフルオロエチレンの単独重合体、あるいはそれらの共重合体を含む。

8) 前記反射防止膜のヘイズ値が3～30%の範囲にある。

9) 反射防止膜が、前記低屈折率層を支持体（好ましくは透明フィルム）上に形成してなる膜である。

【0010】本発明の反射防止膜は、上記含フッ素重合体の微粒子とマイクロボイドからなる低屈折率層が、それよりも高い屈折率を有する高屈折率層の上に形成された2層よりなることが好ましい。またこれらの層が支持体（好ましくは透明フィルム）上に設けられていることが好ましい。また、本発明の反射防止膜は、上記含フッ素重合体の微粒子とマイクロボイドからなる低屈折率層が、それよりも高い屈折率を有する高屈折率層の上に形成され、更に高屈折率層が、それよりも低く且つ低屈折率層よりも高い屈折率を有する中屈折率層の上に形成された3層よりなることが好ましい。またこれらの層が支持体（好ましくは透明フィルム）上に設けられていることが好ましい。更に、本発明は、1.40以下の屈折率及び50～200nmの層厚を有しかつ体積分率が0.02～0.28のマイクロボイドを備えた低屈折率層を有する反射防止膜にもある。

【0011】本発明は上記いずれかの反射防止膜を少なくとも一層有することを特徴とする画像表示装置にもある。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の反射防止膜は、基本的に弗素樹脂（含フッ素重合体）の微粒子から形成された低屈折率層からなる。そして、低屈折率層は、上記微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより微粒子間に形成されたマイクロボイドを有する。

【0013】本発明の反射防止膜の代表的な構成例を図1に示す。低屈折率層11が透明フィルム（支持体）13上に形成されている。低屈折率層は、弗素樹脂の微粒子と微粒子間に形成されたマイクロボイドから形成されている。低屈折率層では、少なくとも2個の弗素樹脂の微粒子が膜厚方向に重ねられることにより、微粒子間にマイクロボイドが形成される。従って、マイクロボイドは、一般に低屈折率層内で均一に配置している。弗素樹脂の微粒子は、一般に溶剤の除去または加熱により、溶融あるいは軟化して互いに密着する。あるいは、弗素樹脂の微粒子が官能基（反応性基）を有する場合には、官能基間の反応により粒子同士が結合することができる。また弗素樹脂の微粒子を、極く少量のバインダーあるいはシランカップリング剤を用いて密着させることもできる。低屈折率層は、一般に透明フィルムの表面、あるいは透明フィルム上に設けられた最上層の表面に設けられる。

【0014】上記微粒子は、一般に1個の粒子の厚さで、平面方向に配置され粒子層を形成し、更に複数の粒子層を重ねて本発明の低屈折率層を形成している。このため、粒子間に形成されるマイクロボイドは、粒子の大きさがほぼ同じであるので、通常ボイドの大きさ、その間隔において均一に形成されている。本発明の低屈折率層はマイクロでは微粒子であるが、マクロでは一つの層とみなすことができる。

【0015】本発明の低屈折率層の表面の空気屈折率は1であり、本発明の弗素樹脂の微粒子の屈折率は空気の屈折率1よりも高く、一般に1.25から1.45の間にある。そして本発明の低屈折率層は、空気層の屈折率と微粒子自体の屈折率の間に位置することになる。従って、本発明の低屈折率層の屈折率は、弗素樹脂微粒子をより小さくすることによって、素材の屈折率よりもマイクロボイドの体積分率の分だけ低くすることができる。弗素樹脂微粒子の平均粒径は、一般に5～200nmの範囲にあり、5～50nmが好ましい。また低屈折率層の層厚は、一般に5～400nmの範囲にあり、50～200nmが好ましい。

【0016】本発明の反射防止膜の別の代表例を図2に示す。高屈折率層22が透明フィルム（支持体）23上に形成され、さらに低屈折率層21が高屈折率層22上に形成されている。反射防止膜を構成する層数の増加は、通常反射防止膜が適用可能な光の波長範囲を拡大する。これは、金属化合物を用いる従来の多層膜の形成の原理に基づくものである。

【0017】上記二層を有する反射防止膜では、高屈折

率層22及び低屈折率層21がそれぞれ下記の条件

$$m\lambda/4 \times 0.7 < n_1 d_1 < m\lambda/4 \times 1.3 \quad (1)$$

$$n\lambda/4 \times 0.7 < n_2 d_2 < n\lambda/4 \times 1.3 \quad (2)$$

上記式に於て、mは正の整数（一般に、1、2又は3）を表わし、 n_1 は高屈折率層の屈折率を表わし、 d_1 は高屈折率層の層厚（nm）を表わし、nは正の奇数（一般に、1）を表わし、 n_2 は低屈折率層の屈折率を表わし、そして d_2 は低屈折率層の層厚（nm）を表わす。高屈折率層の屈折率 n_1 は、一般に透明フィルムより少なくとも0.05高く、そして、低屈折率層の屈折率 n_2 は、一般に高屈折率層の屈折率より少なくとも0.1低くかつ透明フィルムより少なくとも0.05低い。更に、高屈折率層の屈折率 n_1 は、一般に1.5~1.7の範囲にある。

【0018】上記条件（1）及び（2）は、従来から良く知られた条件であり、例えば、特開昭59-5040※

$$h\lambda/4 \times 0.7 < n_3 d_3 < h\lambda/4 \times 1.3 \quad (3)$$

$$k\lambda/4 \times 0.7 < n_4 d_4 < k\lambda/4 \times 1.3 \quad (4)$$

$$j\lambda/4 \times 0.7 < n_5 d_5 < j\lambda/4 \times 1.3 \quad (5)$$

上記式に於て、hは正の整数（一般に、1、2又は3）

を表わし、 n_3 は中屈折率層の屈折率を表わし、 d_3 は中屈折率層の層厚（nm）を表わし、kは正の整数（一般に、1、2又は3）を表わし、 n_4 は高屈折率層の屈折率を表わし、 d_4 は高屈折率層の層厚（nm）を表わし、jは正の奇数（一般に、1）を表わし、 n_5 は低屈折率層の屈折率を表わし、そして d_5 は低屈折率層の層厚（nm）を表わす。中屈折率層の屈折率 n_3 は、一般に1.5~1.7の範囲にあり、高屈折率層の屈折率 n_4 は、一般に1.7~2.2の範囲にある。

【0021】本発明において用いられる弗素樹脂（含フッ素重合体）微粒子の平均粒径は、5~200nmの範囲が一般的で、5~50nmである。このような微粒子は、例えば、ポリマーラテックスから得られる。微粒子の粒径が増大すると膜表面での散乱が増加し、200nmを超えると散乱光に色付きが生じ、好ましくない。本発明の反射防止膜に使用される弗素樹脂としては、結晶性、非晶性のいずれのものも用いることができる。これまで結晶性を有する弗素樹脂は光線透過率を低減させるために光学材料の膜としては用いることができなかったが、光の波長よりも十分に小さな粒径を有する微粒子を用いることによって、結晶性を有するものであっても光線透過率を低減すること無く反射防止膜として用いることができる。弗素樹脂微粒子は、一般に室温以上のガラス転移温度（Tg）を有し、100℃以上が好ましい。尚、上限は200℃以下が好ましい。Tgが室温未満の場合は、微粒子が過度に軟化するために破壊され易く、このためマイクロボイドが消失して屈折率が上昇する。弗素樹脂微粒子として、Tgの異なる二種以上の弗素樹脂の微粒子を用いることができる。その場合、Tgの差は少なくとも5℃以上が一般的で、20℃以上が好まし

* *（1）及び（2）を一般に満足する。

※1号公報に記載されている。

【0019】本発明の反射防止膜の他の代表例を図3に示す。中屈折率層32が透明フィルム（支持体）33上に形成され、高屈折率層34が中屈折率層32上に形成され、さらに低屈折率層31が高屈折率層34上に形成されている。中屈折率層32の屈折率は、高屈折率層34と低屈折率層31との間の値を有する。図3の反射防止膜は、図2の反射防止膜に比較して、更に適用可能な光の波長領域が広がっている。

【0020】上記三層を有する反射防止膜では、中、高及び低屈折率層がそれぞれ下記の条件（3）~（5）を一般に満足する。

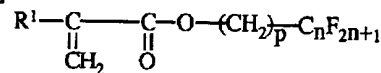
20★い。

【0022】ポリマーラテックスの弗素樹脂微粒子は、例えば、弗素原子を多く含有し、素材の低屈折率化に貢献するコア部と、比較的フッ素原子の含有量に乏しいシェル部からなるものでも良い。このため、シェル部は、微粒子間または微粒子と下層との密着性の改善することができる。シェル部表面に、アクリロイル基、エポキシ基等の官能基を有していても良い。

【0023】本発明の含フッ素重合体を形成するモノマーとして下記一般式の化合物を挙げることができる

【0024】

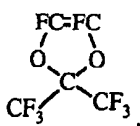
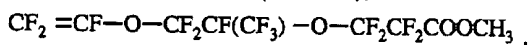
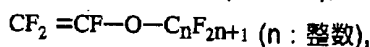
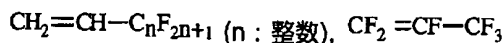
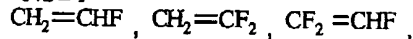
【化1】



【0025】但し、 R^1 は水素原子、メチル基、またはフッ素原子を表わし、p及びnは、それぞれ正の整数を表わす；

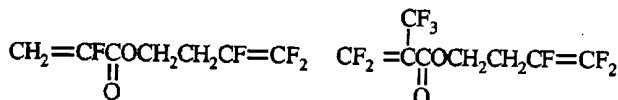
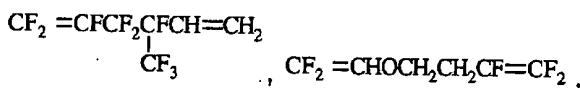
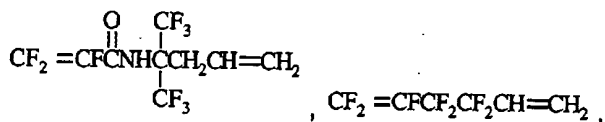
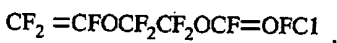
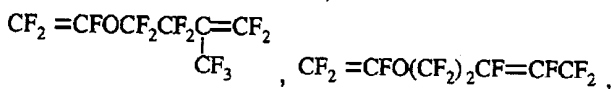
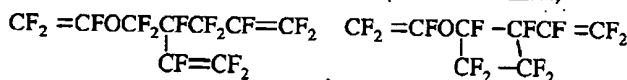
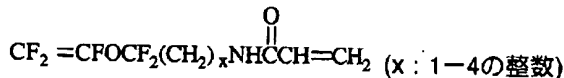
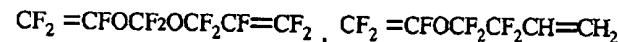
【0026】

【化2】



★50（但し、nは整数である）

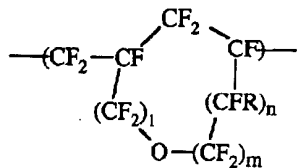
* * 【化3】



✱

$$\begin{array}{c} \text{CF}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---}(\text{CF}_2\text{---CF})\text{---}(\text{CF})\text{---} \\ | \qquad \qquad | \\ (\text{CF}_2)_o \quad (\text{CF}_2)_q \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O---}(\text{CFCl})_p \end{array}$$

【化4】



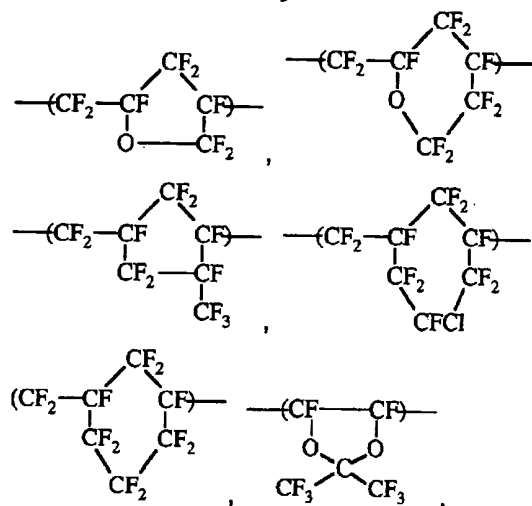
【0033】

$$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CF} \text{---} \text{CF})\text{---} \\ | \quad \quad | \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \end{array}$$

【0034】(但し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ F または CF_3 である)

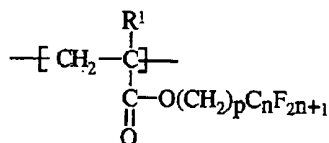
※ 【0035】

【化7】



【0036】

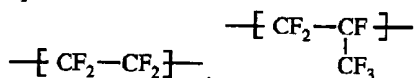
【化8】



【0037】(但し、 R^1 は水素原子、メチル基、またはフッ素原子を表わし、 p 及び n は、それぞれ正の整数を表わす)

【0038】

【化9】



【0039】本発明では、パーフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオキソールの単独重合体或いはテトラフルオロエチレンとの共重合体を含む弗素樹脂が、それ自身の屈折率が約1.30と非常に低いために好ましい。

【0040】弗素樹脂の屈折率は、弗素原子の含有量に比例してほぼ直線的に低下し、低屈折率層の屈折率はマイクロボイドの含有量の増加と共にさらに低下する。この両方の含有量を増加させることにより、低屈折率層の屈折率を十分に低くすることができる。従って、弗素樹脂は、一般に0.30重量分率以上(好ましくは、0.30~0.75重量分率、特に0.35~0.75重量分率)の弗素原子を含み、低屈折率層が、一般に0.05~0.50体積分率のマイクロボイドを含み、さらに0.10~0.50体積分率が好ましく、特に0.10~0.28体積分率が好ましい。

【0041】単分散の粒径を有する微粒子を最密充填した場合には、微粒子間に26%(0.26体積分率)の

空隙(マイクロボイド)が形成され、単純立方充填とした場合は48%に増える。実際の系(低屈折率層)では、粒径にある程度の分布が存在するために、これらの値通りにはならない。また、低屈折率層を形成する条件(即ち、微粒子同士の融着方法や融着条件)によっても空隙率は変化する。マイクロボイドの含有量が高すぎると、膜の機械的強度が低下するため、マイクロボイドの体積分率は0.50以下とするのが好ましい。極少量のバインダを用いる場合には、バインダと微粒子との比率によって空隙率は変化する。このようにして形成されたマイクロボイド(空隙)が、数十~数百nm(光の波長以下)の大きさであれば、素材を屈折率の点から選択し、そして形成されるマイクロボイドの体積分率を調節することにより、目的の屈折率を有する透明な膜を形成することができる。

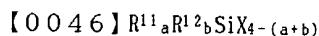
【0042】低屈折率層に少量のバインダを使用する場合、微粒子間に形成されるマイクロボイドを埋め過ぎないように、微粒子間の密着が得られる必要最低限の量用いる必要がある。バインダの好ましい例としては、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン等の水溶性樹脂; ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等のアクリル系樹脂、ジアセチルセルロース、ニトロセルロース等のセルロース誘導体等を挙げることができる。弗素樹脂微粒子が水分散物である場合には、上記水溶性樹脂の使用が好ましい。弗素樹脂微粒子が有機溶媒に分散されている場合には、用いられる溶媒に十分に溶解し、微粒子や支持体との親和性があり、透明性の高いもの(即ち上記アクリル系樹脂及びセルロース誘導体)が好ましく用いられる。また、重合基を有するバインダを用いる事により、微粒子層を形成後にUV、加熱等の処理によって架橋を行うこともできる。バインダの添加量としては、微粒子間の密着が得られる必要最低限の量が用いられる。バインダ(例、ポリビニルアルコール)の添加量は、一般に25重量%以下が好ましく、特に10重量%以下が好ましい。

【0043】本発明の反射防止膜は、一般に、支持体とその上に設けられた低屈折率層からなる。支持体は通常、透明フィルムである。透明フィルムを形成する材料としては、セルロース誘導体(例、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース(TAC)、アロピオニルセルロース、ブチルセルロース、アセチルアロピオニルセルロース及びニトロセルロース)、ポリアミド、ポリカーボネート(例、米国特許番号3023101号に記載のもの)、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート及び特公昭48-40414号公報に記載のポリエステル)、ポリスチレン、ポリオレフィン(例、ポリエチレン、ポリプロピレ

ン及びポリメチルペンテン)、ポリメチルメタクリレート、シンジオタクチックポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド及びポリオキシエチレンを挙げることができる。トリアセチルセルロース、ポリカーボネート及びポリエチレンテレフタレートが好ましい。透明フィルムの屈折率は1.40~1.60が好ましい。

【0044】本発明の反射防止膜が、多層膜である場合、一般に、低屈折率層は、低屈折率層より高い屈折率を有する少なくとも一層の層(即ち、前記の高屈折率層、中屈折率層)と共に用いられる。上記より高い屈折率を有する層を形成するための有機材料としては、熱可塑性樹脂(例、ポリスチレン、ポリスチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリスチレン以外の芳香環、複素環、脂環式環状基を有するポリマー、またはフッ素以外のハロゲン基を有するポリマー);熱硬化性樹脂組成物(例、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ないしエポキシ樹脂などを硬化剤とする樹脂組成物);ウレタン形成性組成物(例、脂環式ないしは芳香族イソシアネートおよびポリオールを組み合わせ);およびラジカル重合性組成物(上記の化合物(ポリマー等)に二重結合を導入することにより、ラジカル硬化を可能にした変性樹脂またはプレポリマーを含む組成物)などを挙げることができる。高い皮膜形成性を有する材料が好ましい。上記より高い屈折率を有する層は、有機材料中に分散した無機系微粒子も使用することができる。上記に使用される有機材料としては、一般に無機系微粒子が高屈折率を有するため有機材料単独で用いられる場合よりも低屈折率ものも用いることができる。そのような材料例として、上記に述べた有機材料の他、アクリル系を含むビニル系共重合体、ポリエステル、アルキド樹脂、繊維素系重合体、ウレタン樹脂およびこれらを硬化せしめる各種の硬化剤、硬化性官能基を有する組成物など、透明性があり無機系微粒子を安定に分散せしめる各種の有機材料を挙げることができる。

【0045】さらに有機置換されたケイ素系化合物をこれに含めることができる。これらのケイ素系化合物は一般式:



(ここで R^{11} 及び R^{12} は、それぞれアルキル基、アルケニル基、アリル基、またはハロゲン、エポキシ、アミノ、メルカプト、メタクリロイルないしシアノで置換された炭化水素基を表わし、Xは、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、ハロゲン原子ないしアシロキシ基から選ばれた加水分解可能な基を表わし、 $a+b$ が1または2である条件下で、 a 及び b はそれぞれ0、1または2である。)で表わされる化合物ないしはその加水分解生成物である。

【0047】これらに分散される無機系微粒子の好ましい無機化合物としては、アルミニウム、チタニウム、ジ

ルコニウム、アンチモンなどの金属元素の酸化物を挙げることができる。これらの化合物は、微粒子状で、即ち粉末ないしは水および/またはその他の溶媒中へのコロイド状分散体として、市販されている。これらをさらに上記の有機材料または有機ケイ素化合物中に混合分散して使用する。

【0048】上記より高い屈折率を有する層を形成する材料として、被膜形成性で溶剤に分散し得るか、それ自身が液状である無機系材料(例、各種元素のアルコキシド、有機酸の塩、配位性化合物と結合した配位化合物(例、キレート化合物)、活性無機ポリマー)を挙げることができる。これらの好適な例としては、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ-*i*-プロポキシド、チタンテトラ-*n*-プロポキシド、チタンテトラ-*n*-ブトキシド、チタンテトラ-*sec*-ブトキシド、チタンテトラ-*tert*-ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ-*i*-プロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、アンチモントリエトキシド、アンチモントリブトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ-*i*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*sec*-ブトキシド及びジルコニウムテトラ-*tert*-ブトキシドなどの金属アルコレート化合物;ジイソプロポキシチタニウムビス(アセチルアセトネート)、ジブトキシチタニウムビス(アセチルアセトネート)、ジエトキシチタニウムビス(アセチルアセトネート)、ビス(アセチルアセトン)ジルコニウム)、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジ-*n*-ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ-*i*-プロポキシドモノメチルアセトアセテート及びトリ-*n*-ブトキシドジルコニウムモノエチルアセトアセテートなどのキレート化合物;さらには炭酸ジルコニールアンモニウムあるいはジルコニウムを主成分とする活性無機ポリマーなどを挙げることができる。上記に述べた他に、屈折率が比較的低いが上記の化合物と併用できるものとしてとくに各種のアルキルシリケート類もしくはその加水分解物、微粒子状シリカとくにコロイド状に分散したシリカゲルも使用することができる。

【0049】本発明の反射防止膜は、表面にアンチグレア機能(即ち、入射光を表面で散乱させて膜周囲の景色が膜表面に移るのを防止する機能)を有するように処理することができる。例えば、このような機能を有する反射防止膜は、透明フィルムの表面に微細な凹凸を形成し、そしてその表面に反射防止膜(例、低屈折率層等)を形成することにより得られる。上記微細な凹凸の形成は、例えば、無機又は有機の微粒子を含む層を透明フィルム表面に形成することにより行なわれる。あるいは、弗素樹脂微粒子とは異なる、50nm~2μmの粒径を有する微粒子を低屈折率層形成用塗布液に、弗素樹脂微

13

粒子の0.1~50重量%の量で導入し、反射防止膜の最上層に凹凸を形成しても良い。アンチグレア機能を有する(即ち、アンチグレア処理された)反射防止膜は、一般に、3~30%のヘイズを有する。

【0050】本発明の反射防止膜(アンチグレア機能を有する反射防止膜が好ましい)は、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイ(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)、陰極管表示装置(CRT)等の画像表示装置に組み込むことができる。このような反射防止膜を有する画像表示装置は、入射光の反射が防止され、視認性が格段に向上する。本発明の反射防止膜を備えた液晶表示装置(LCD)は、たとえば、下記の構成を有する。透明電極を有する一対の基板とその間に封入されたネマチック液晶からなる液晶セル、及び液晶セルの両側に配置された偏光板からなる液晶表示装置であって、少なくとも一方の偏光板が表面に本発明の反射防止膜を備えている液晶表示装置。

【0051】本発明の反射防止膜の低屈折率層は、たとえば、この層を形成するための塗布液(水及び/又は有機溶剤中に分散した弗素樹脂微粒子)を、カーテンフローコート、ディップコート、スピンコート、ロールコート等の塗布法によって、透明フィルムあるいは高又は中屈折率層等に塗布し、乾燥することにより形成される。

【0052】本発明においては、中間層としてハードコート層、防湿防止層、帯電防止層等を、透明フィルム上に設けることもできる。ハードコート層としては、アクリル系、ウレタン系、エポキシ系のポリマー及び/又はオリゴマー及びモノマー(例、紫外線硬化型樹脂)の他に、シリカ系の材料も使用することができる。

【0053】

【実施例】

【実施例1】トリフルオロエチルアクリレート(商品名:ビスコート3F、大阪有機化学(株)製)、0.36重量分率の弗素原子含有)を乳化重合し、弗素樹脂微粒子(平均粒径:33nm、屈折率:1.405)を得た。この弗素樹脂微粒子を水とメタノールの混合溶剤(水/メタノール=9/1、重量比)に分散した塗布液(固形分:1重量%)を、トリアセチルセルロース(TAC)フィルム上に、スピンコータを用いて微粒子のTg以下の温度で塗布し、その温度で乾燥して、弗素樹脂微粒子からなる膜厚100nmの低屈折率層を形成し、反射防止膜を得た。低屈折率層の屈折率は1.34(約0.15体積分率のマイクロボイド含有)であった。低屈折率層の屈折率(n_{layer})は、その反射率(R)及びTACフィルム(透明支持体)の屈折率(n_{base})から下記式より求めた。

【0054】

【数1】

$$n_{\text{layer}} = \sqrt{n_{\text{base}} \times \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}}}$$

【0055】低屈折率層のマイクロボイドの体積分率(V_{layer})は、低屈折率層の屈折率(n_{layer})とTACフィルムの屈折率(n_{base})から下記式より求めた。

$$V_{\text{layer}} = (n_{\text{layer}} - n_{\text{base}}) / (1 - n_{\text{base}})$$

更に、低屈折率層を電子顕微鏡で観察したところ、ほぼ3個の弗素樹脂微粒子が膜厚方向に重なってマイクロボイドを形成していることが認められた。反射防止膜(TACフィルム及び低屈折率層)の反射率は、0.98%(波長550nmの光に対する)であり、TACのみの場合は3.75%であった。

【0056】【実施例2】ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート(商品名:ビスコート6FM、大阪有機化学(株)製)、0.48重量分率の弗素原子含有)を乳化重合し、弗素樹脂微粒子(平均粒径:30nm、屈折率:1.387)を得た。この弗素樹脂微粒子を水とメタノールの混合溶剤(水/メタノール=9/1、重量比)に分散した塗布液(固形分:1重量%)を、トリアセチルセルロース(TAC)フィルム上にスピンコータを用いて塗布し、40℃の温度で乾燥して、弗素樹脂微粒子からなる膜厚100nmの低屈折率層を形成し、反射防止膜を得た。低屈折率層の屈折率は1.30(約0.23体積分率のマイクロボイド含有)であった。低屈折率層の屈折率及び低屈折率層のマイクロボイドの体積分率は、実施例1と同様にして求めた。更に、低屈折率層を電子顕微鏡で観察したところ、ほぼ3個の弗素樹脂微粒子が膜厚方向に重なってマイクロボイドを形成していることが認められた。反射防止膜(TACフィルム及び低屈折率層)の反射率は、0.44%(波長550nmの光に対する)であり、TACのみの場合は3.75%であった。

【0057】【実施例3】TACフィルムに3重量%のポリスチレン(商品名:トーボレックスGPPS525-51、三井東圧化学(株)製)を含むトルエン溶液をスピンコータを用いて塗布し、室温で乾燥し、屈折率1.585及び膜厚160nmの高屈折率層を形成した。続いて、パーフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオキソール(PDD)とテトラフルオロエチレン(TFE)を含む微粒子を乳化重合し、弗素樹脂微粒子(平均粒径:30nm、約0.60重量分率の弗素原子含有、屈折率:1.310)を得た。この弗素樹脂微粒子を水とメタノールの混合溶剤(水/メタノール=9/1、重量比)に分散した塗布液(固形分:1重量%)を、上記高屈折率層上にスピンコータを用いて塗布し、室温で乾燥して、弗素樹脂微粒子を含む膜厚100nmの低屈折率層を形成した。低屈折率層の屈折率は1.28(約0.10体積分率のマイクロボイド含有)であった。低屈折率層の屈折率及び低屈折率層のマイクロボイド

の体積分率は、実施例1と同様にして求めた。更に、低屈折率層を電子顕微鏡で観察したところ、ほぼ3個の弗素樹脂微粒子が膜厚方向に重なってマイクロボイドを形成していることが認められた。反射防止膜(TACフィルム及び低屈折率層)の反射率は、0.19%(波長550nmの光に対する)であり、TACのみの場合は3.75%であった。また、反射防止効果は、従来用いられてきた物理蒸着による多層膜の反射防止膜と同等であることがわかった。

【0058】[実施例4] 25重量部のジペンタエリスリトールペンタ／ヘキサアクリレート(商品名:DPH A、日本化薬(株)製)、25重量部のウレタンアクリレートオリゴマー(商品名:UV-6300B、日本合成化学工業(株)製)、2重量部の光重合開始剤(商品名:イルガキュア-907、チバーガイギー社製)及び0.5重量部の増感剤(商品名:カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)を50重量部のメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、TACフィルム上にスピンコータを用いて塗布し、次いで塗布膜に紫外線照射してハードコート層(層厚:5 μ m)を形成した。TiO₂の微分散液とバインダとしてポリメチルメタクリレート(屈折率:1.48)を含む塗布液(固形分:2重量%、TiO₂/バインダ=22/78、重量比)を、ハードコート層の上にスピンコータを用いて塗布し、100℃で乾燥して、中屈折率層(屈折率:1.62、層厚:78nm)を形成した。TiO₂の微分散液と上記バインダを含む塗布液(固形分:2重量%、TiO₂/バインダ=68/32、重量比)を、中屈折率層の上にスピンコータを用いて塗布し、100℃で乾燥して、高屈折率層(屈折率:2.00、層厚:127nm)を形成した。さらに、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレートから得た弗素樹脂微粒子(平均粒径:30nm、屈折率:1.387;即ち、実施例2で得たラテックス)と、バインダ(ポリビニルアルコール;屈折率:1.50)を混合して得た塗布液(固形分:1重量%;弗素樹脂微粒子/バインダ=84/16、重量比)を、高屈折率層上にスピンコータを用いて、室温で塗布し、その温度で乾燥して、弗素樹脂微粒子からなる膜厚91

nmの低屈折率層を形成し、反射防止膜を得た。低屈折率層の屈折率は1.400(約0.10体積分率のマイクロボイド含有)であった。低屈折率層の屈折率及び低屈折率層のマイクロボイドの体積分率は、実施例1と同様にして求めた。更に、低屈折率層を電子顕微鏡で観察したところ、ほぼ3個の弗素樹脂微粒子が膜厚方向に重なってマイクロボイドを形成していることが認められた。反射防止膜(TACフィルム及び低屈折率層)の反射防止効果は、従来用いられてきた物理蒸着による多層膜の反射防止膜と同等であることがわかった。

【0059】[実施例5] 実施例3において、TACフィルムをアンチグレア処理された偏光板(商品名:スモカランAG2、ヘイズ:9%、住友化学(株)製)に変更した以外は、実施例3と同様にして反射防止膜付き偏光板を作製した。得られた偏光板を液晶表示装置(LCD)に取り付けた。液晶表示装置の表示面は、入射光の反射が十分に抑えられており、且つ周囲の景色が写ることもなく、視認性の優れたものであった。

【0060】

【発明の効果】本発明の反射防止膜を構成する低屈折率層は、弗素樹脂微粒子と微粒子間に形成されたマイクロボイドから形成されている。この低屈折率層は、その材料より低い屈折率を有する層であり、極めて低い屈折率を有する。特に、この低屈折率層を高屈折率を有する少なくとも一層と共に用いた反射防止膜は、高い反射防止効果を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の反射防止膜の代表的な一例の断面図を示す。

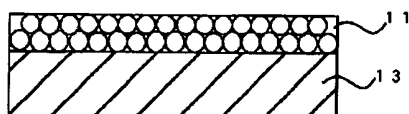
【図2】本発明の反射防止膜の代表的な別の一例の断面図を示す。

【図3】本発明の反射防止膜の代表的な他の一例の断面図を示す。

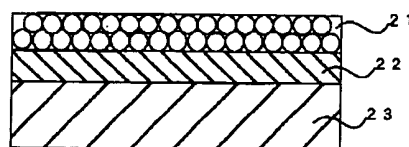
【符号の説明】

11、21、31 低屈折率層
22、34 高屈折率層
32 中屈折率層
13、23、33 透明フィルム

【図1】



【図2】



(10)

特開平9-288201

【図3】

